

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

44

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: **04155767 A**

(43)Date of publication of application: **28.05.92**

(51)Int. Cl **H01M 4/62**  
**H01M 4/14**

(21)Application number: **02279405**

(22)Date of filing: **19.10.90**

(71)Applicant: **NIPPON TELEGR & TELEPH CORP**  
**<NTT>**

(72)Inventor: **HASUDA YOSHIKI**  
**HORIE TOSHIO**  
**ISHIZAWA MAKI**

(54)**THIN TYPE LEAD ACID BATTERY**

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent an active material from falling off by constituting in such a way that the active material has a crystalline graphite structure and also contains hollow carbon fiber as an additive.

CONSTITUTION: Cut fiber, sulfuric acid and water are added to lead powder so as to be kneaded together, and carbon fiber, which has the diameter of 0.1-0.3 $\mu$ m, the length of less than 7 $\mu$ m and a graphite structure of the hollow diameter of 0.03-0.14 $\mu$ m, is added to obtained paste to be agitated so that it can be 0.4wt.% to the lead powder, and then water content is adjusted

to be 13wt.% so as to form positive electrode paste. Meanwhile, two current collecting bodies consisting respectively of Pb-Ca-Sn alloy are arranged in parallel

pressure so as to form the current collecting bodies for a positive electrode and negative electrode. In this way, by forming the positive electrode paste by adding the carbon fiber having a crystalline graphite structure and a hollow structure to lead paste to be mixed, even if the graphite structure of the carbon fiber forms a compound between graphite layers, an active material never falls off because of the hollow structure.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-155767

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 M 4/62  
4/14

識別記号

B  
Q

庁内整理番号

8222-4K  
8939-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)5月28日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 薄形鉛蓄電池

⑯ 特 願 平2-279405

⑰ 出 願 平2(1990)10月19日

⑱ 発 明 者 蓮 田 良 紀 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑲ 発 明 者 堀 江 利 夫 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

⑳ 発 明 者 石 沢 真 樹 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内

㉑ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号

㉒ 代 理 人 弁理士 谷 義 一

明 細 書

1. 発明の名称

薄形鉛蓄電池

2. 特許請求の範囲

1) 鉛または鉛合金製の集電体と該集電体面上に密着してなる活物質から構成された電極板を有する薄形鉛蓄電池において、前記活物質が實質的に結晶黒鉛構造を有しかつ中空の炭素繊維を添加剤として含んでいることを特徴とする薄形鉛蓄電池。

2) 前記炭素繊維が(002)面の面間隔が $d(002) \approx 3.4 \text{ \AA}$ 、(002)面および(110)面の結晶子の大きさがいずれも  $L_c(002) > 100 \text{ \AA}$ 、 $L_a(110) > 100 \text{ \AA}$ であり、かつ  $1380 \text{ cm}^{-1}$ と  $1580 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンドの強度比  $(I_{1580}/I_{1380})$  が  $0.25 \sim 0.18$ であることを特徴とする請求項1に記載の薄形鉛蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は電池厚さが1mm程度の薄形鉛蓄電池に関し、特に高容量化が可能な薄形鉛蓄電池に関するものである。

【従来の技術】

ポータブル機器などの小型機器の普及に伴い、安価で薄形の密閉型蓄電池の需要が増大している。特開平1-132064号公報、特願平1-168531号または特願平1-317619号には本発明者らによる薄形蓄電池が開示されている。これら薄形蓄電池は、例えば第4図に示す様に、一方のフィルム状のケース1の表面に正極集電体2および正極活物質3からなる正極板と、負極集電体4および負極活物質5からなる負極板とが設けられており、正極板と負極板の各端面間の空間には硫酸を含有してなる電解質6が充填されている。他方のフィルム状のケース7によって電池全体を密閉して薄形蓄電池が構成される。このような構造を取ることによ

り、充放電に伴う電池反応の場の進展方向が電極面間ではなく、電極面と平行方向となる電極端面間の反応となる。これにより電極面中央部に位置する集電部の劣化が保護されるため、電極厚さが薄くなっても寿命が低下することなく薄形化を可能にしている。また、電極はケース1に固着された鉛または鉛系合金製の集電体2、4の上に印刷法により活物質としての鉛ペーストを塗布し、熱成・化成工程を経て形成されている。それに用いる鉛ペーストは一般的な作製方法によるものを用いている。即ち、鉛粉に硫酸および水を混入し、さらに必要に応じて添加剤としてカットファイバー、リグニンおよび硫酸バリウムを添加し、混練して鉛ペーストとしている。

一方、電池に要求される性能の高容量化と長寿命化は互いに相反する関係にあることが一般的に知られているが、寿命性能を損なわず正極活物質の容量性能を向上させる方法が特開昭60-89071号に開示されている。これは、層状構造を有する異方性黒鉛を正極ペースト中に添加する方法で、こ

る時に膨張するために、集電体上から離脱し電極形成が行えないという問題点が生じた。

本発明は上述の問題点に鑑みなされたものであり、電池の薄形という電池形状の特長を損なうことなく高容量化を可能にする薄形鉛蓄電池を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

上述した目的を達成するために、本発明は鉛または鉛合金製の集電体と該集電体面上に密着してなる活物質から構成された電極板を有する薄形鉛蓄電池において、前記活物質が実質的に結晶黒鉛構造を有しかつ中空の炭素繊維を添加剤として含んでいることを特徴とする。

ここで炭素繊維が(002)面の面間隔が $d(002) \sim 3.4 \text{ \AA}$ 、(002)面および(110)面の結晶子の大きさがいずれも $L_c(002) > 100 \text{ \AA}$ 、 $L_a(110) > 100 \text{ \AA}$ であり、かつ $1360\text{cm}^{-1}$ と $1580\text{cm}^{-1}$ のラマンバンドの強度比 $(I_{1580}/I_{1360})$ が $0.25 \sim 0.18$ であってもよい。

のにより化成時にこの異方性黒鉛を硫酸中で陽極酸化し、黒鉛層間化合物を生成させ、正極活物質の利用効率を向上させるものである。Journal of Power Sources, 27(1988)P127-143によれば、電気泳動による硫酸イオンの拡散性を向上させるために正極活物質の利用効率を上げ電池容量が大きくなると言われている。

#### 【発明が解決しようとする課題】

薄形鉛蓄電池は薄形という特長を有しているが、一般的な作製方法による鉛ペーストを用いている限り、塗布できる活物質量に限界があるため、容量が小さくなるのは避けられない。そこで容量を大きくしたい場合、活物質を厚く塗らざるを得ないため薄形形状を損なうという問題点を有している。そこで、上述の異方性黒鉛を添加したペーストを用いて電極を形成すればその問題点を改善できることが期待できる。しかし、この方法では熱成工程で集電体上に密着してなる活物質は、化成工程で異方性黒鉛が黒鉛層間化合物にな

#### 【作 用】

従来、電池厚さが1mm程度の薄形電池用電極形成に用いる鉛ペーストは、鉛粉に硫酸および水を混入し、さらに必要に応じてカットファイバー、リグニンおよび硫酸バリウムを添加剤として添加し混練して鉛ペーストを作製し、それを集電体に印刷法により塗布して熱成・化成処理をして電極としている。本発明では、鉛ペースト中への添加剤として、化成時の黒鉛層間化合物形成時に膨張しても活物質の脱落が生じないように、その膨張分の体積を補う空間を有する中空構造の結晶性炭素繊維を用いている。ここで結晶性炭素繊維は、完全な黒鉛構造の結晶はもとより、結晶構造が若干乱れた黒鉛繊維をも含む。より具体的には、炭素層面の(002)面の面間隔が約 $3.4 \text{ \AA}$ 、(002)面および(110)面の結晶子の大きさが $L_c(002) > 100 \text{ \AA}$ 、 $L_a(110) > 100 \text{ \AA}$ 、 $1360\text{cm}^{-1}$ と $1580\text{cm}^{-1}$ のラマンバンドの強度比 $(I_{1580}/I_{1360})$ が $0.25 \sim 0.18$ の中空構造体であれば化成工程中に活物質の脱落をなくして黒鉛層間化合物を形成させること

ができ、従って、電池の薄形状および従来のスクリーン印刷等のペースト塗布工程、熟成工程および化成工程を変更することなく、薄形鉛蓄電池を高容量化することができる。

#### 【実施例】

以下に、本発明の詳細について実施例により説明する。

鉛粉300gに対してカットファイバー0.6g、20wt%硫酸80ccおよび水80ccを徐々に加えながら乳針により混練した。混練して得られたペーストに直径0.1~0.3 $\mu$ m、長さ約7 $\mu$ m以下、中空径0.03~0.14 $\mu$ mの黒鉛構造を有する炭素繊維を鉛粉に対して0.4wt%になるよう添加して汎用攪拌機により攪拌して水分量を13wt%（ペースト密度：4.4g/cm<sup>3</sup>）に調整して正極ペーストを得た。第1図に使用した炭素繊維の走査電子顕微鏡写真を、第2図にその透過電子顕微鏡写真を示す。第2図に見られる様にこの炭素繊維は中空の繊維である。なお、用いた炭素繊維の(002)面間

隔は3.4 Å、Lc(002)=116 Å、La(110)=141 Å、ラマンバンド強度比I<sub>1000</sub>/I<sub>1500</sub>=0.18である。

鉛粉300gに対して、カットファイバー以外にさらに所定量のリグニンおよび硫酸バリウムを加えた以外は、同じ操作をして水分量11wt%（ペースト密度：4.5g/cm<sup>3</sup>）に調整して負極ペーストを得た。

一方、それぞれPb-Ca-Sn合金からなり寸法が幅5mm×長さ60mm×厚さ0.1mmの集電体2本をプラスチックフィルム基板上に平行に配置して圧着し、正極および負極用集電体とした。正・負極間距離は5mmとした。

次に、上記調整した正極および負極ペーストを幅5mm×長さ50mm×厚さ0.5mmのメタルマスクを介して印刷法によりそれぞれ正極および負極集電体の表面にすり込み、塗布した。その後ペーストを25℃、90%RH中に2日間静置して熟成・硬化した。さらに、20mAの定電流で20時間化成し、水洗い、乾燥をして電極を得た。次に、電池性能を確認するために、電極間および負極板上面にガラス

リテナーに46%硫酸0.61gを含浸させた電解質を配置して、フィルム基板と同一のプラスチックフィルムをその上にかぶせて上面と下面のフィルム基板の4辺を熱シーラにより熱融着し、厚さ0.8mmの薄形の密閉形鉛蓄電池を作製した。これらの電池を充放電試験した結果を第3図に示した。なお、充放電条件は2.45V定電圧充電、電流制限10mA、10時間充電、充電後休1時間、放電電流12.5mA、終止電圧1.75Vである。

この炭素繊維含有の電池の放電時間は、以下に示す比較例1の炭素繊維未添加の電池のそれよりも長くなった。

#### 比較例1.

上述した炭素繊維を用いないこと以外は実施例1と同様にして、厚さ0.8mmの薄形の密閉形鉛蓄電池を作製した。実施例1と同様の条件で充放電試験を行った結果を第3図に示した。炭素繊維添加の電池の放電時間に比べて短くなっている。

#### 比較例2.

粒径が約800 $\mu$ m、(002)面間隔が3.39Å、Lc

(002)=895 Å、La(110)=462 Åの異方性黒鉛を鉛粉に対して0.4wt%になるように、上述した結晶性中空構造の炭素繊維のかわりに用いる以外は実施例1と同様にペーストを調整し、さらに熟成・硬化を行い、化成処理を行った。しかし、化成中に異方性黒鉛を添加した正極活物質は脱落してしまい、電池にすることが出来なかった。

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明においては結晶性黒鉛構造と中空構造を有する炭素繊維を鉛ペーストに添加剤として配合しているので、化成時に炭素繊維の黒鉛構造が黒鉛層間化合物を形成しても中空構造を有しているために活物質の脱落を生じない。また、黒鉛層間化合物の形成による活物質の利用効率の向上が図られ、薄形鉛蓄電池の高容量化を可能にしている。しかも、集電体へのペーストの塗布、熟成および化成工程など従来の製造工程を変更する必要はない。

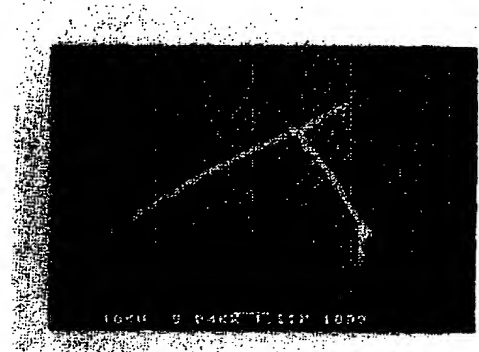
4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はそれぞれ本発明に用いた炭素繊維の形状を示す走査電子顕微鏡写真および透過電子顕微鏡写真、

第3図は本発明実施例の充放電サイクル数に対する放電時間曲線を比較例と比較して示す図、

第4図は薄形蓄電池の構造例を示す斜視図である。

- 1、7—ケース、
- 2…正極用集電体、
- 3…正極活物質、
- 4…負極用集電体、
- 5—負極活物質、
- 6—電解質。



9000倍

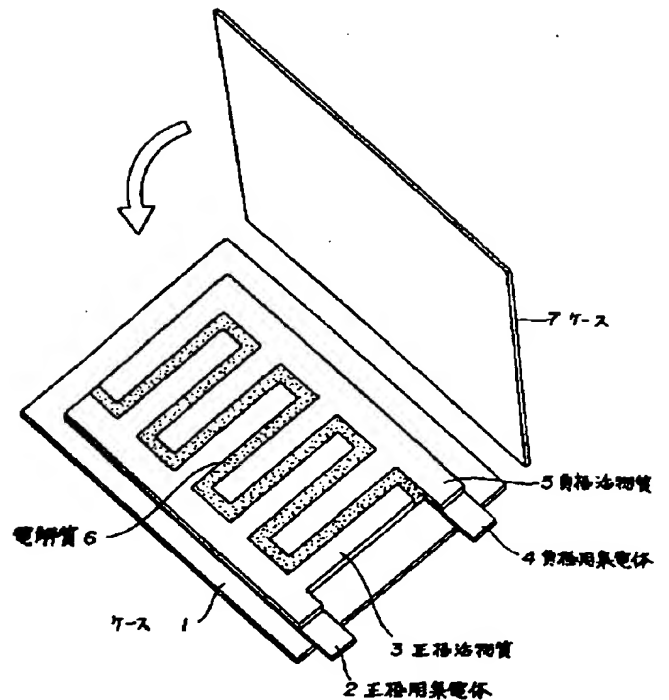
炭素繊維の形状を示す走査電子顕微鏡写真  
第1図

特許出願人 日本電信電話株式会社

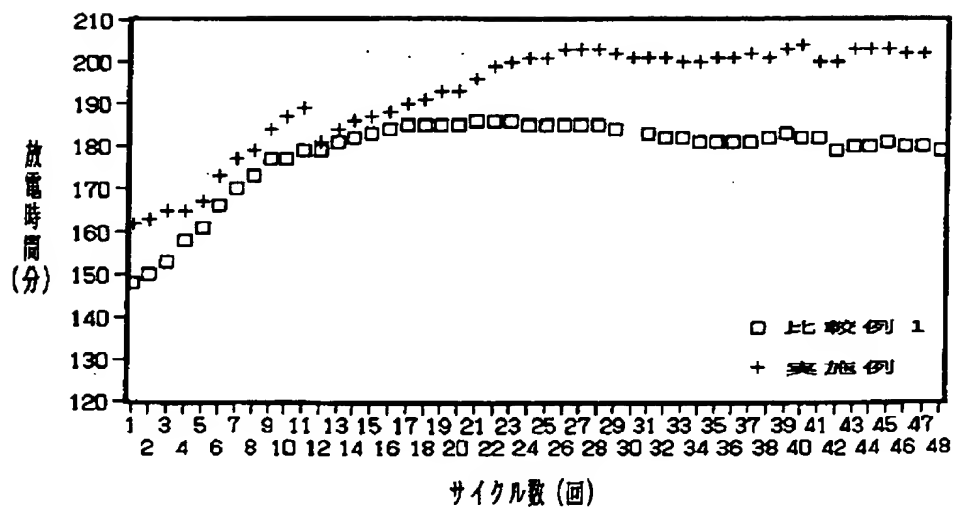
代理人 弁理士 谷 義 一



炭素繊維の形状を示す透過電子顕微鏡写真  
第2図



薄形二次電池の構造を示す斜視図  
第4図



充放電サイクル数に対する放電時間特性図

第 3 図